

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-212237
(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.CI. C08F299/06
C08G 18/80
C08G 59/40
C08L 25/02
C08L 33/02
C08L 33/04
C08L 51/06
C08L 75/14
C09D175/04
C09K 3/10

(21)Application number : 11-011331 (71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD
(22)Date of filing : 20.01.1999 (72)Inventor : MATSUMOTO MICHYUKI
MORITA KOICHI
SASAKI ICHIRO

(54) PLASTISOL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare, as a substitute for vinyl chloride sols, a plastisol composition having a flow property suitable for working at an ordinary temperature, a high shelf-stability allowing no viscosity increase over time nor gelation during a long-term storage, a form retention at low-temperature heating at around 90° C, a coated film physical property after heating at about 120° C or higher and a good compatibility with plasticizers allowing no exudation of plasticizers when cooled to an ordinary temperature after heating.

SOLUTION: This plastisol composition contains a urethane resin (A), obtained by allowing an isocyanate component (A1) to react with an active hydrogen group-containing component (A2) containing a polymerizable double bond, a polymerization initiator (B), a polymer particle (C), obtained by polymerizing a halogen-free monomer, and a plasticizer (D).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-212237

(P2000-212237A)

(43)公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード ⁸ (参考) |
|--------------------------|------|---------------|--------------------------|
| C 08 F 299/06 | | C 08 F 299/06 | 4 H 0 1 7 |
| C 08 G 18/80 | | C 08 G 18/80 | 4 J 0 0 2 |
| 59/40 | | 59/40 | 4 J 0 2 7 |
| C 08 L 25/02 | | C 08 L 25/02 | 4 J 0 3 4 |
| 33/02 | | 33/02 | 4 J 0 3 6 |

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|----------|-----------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平11-11331 | (71)出願人 | 000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号 |
| (22)出願日 | 平成11年1月20日(1999.1.20) | (72)発明者 | 松本 道之 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85 号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー 内 |
| | | (72)発明者 | 森田 広一 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85 号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー 内 |
| | | (74)代理人 | 100103517 弁理士 岡本 寛之 (外1名) |
| | | | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 プラスチゾル組成物

(57)【要約】

【課題】 塩化ビニルゾルに代わるものとして、常温における作業に適した流动性、長期保存中の経時的な粘度上昇およびゲル化を起こさない優れた貯蔵安定性、90°C程度の低温加熱時の形状保持性、120°C程度以上の加熱処理後の被膜物性、加熱処理後に常温に冷却した時に可塑剤が滲出しない、可塑剤に対する良好な相溶性を兼備するプラスチゾル組成物を提供すること。

【解決手段】 プラスチゾル組成物に、イソシアネート成分(A1)および重合性二重結合を含む活性水素基含有成分(A2)を反応させることによって得られるウレタン樹脂(A)と、重合開始剤(B)と、ハロゲンを含まない単量体を重合させることによって得られる重合体粒子(C)と、可塑剤(D)とを含有させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアネート成分(A1)および重合性二重結合を含む活性水素基含有成分(A2)を反応させることによって得られるウレタン樹脂(A)と、重合開始剤(B)と、ハロゲンを含まない単量体を重合させることによって得られる重合体粒子(C)と、可塑剤(D)とを含むことを特徴とする、プラスチゾル組成物。

【請求項2】 ウレタン樹脂(A)が含有する重合性二重結合の、ウレタン樹脂(A)中における濃度が、0.1～3mmol/gである、請求項1に記載のプラスチゾル組成物。

【請求項3】 重合性二重結合を含む活性水素基含有成分(A2)が、活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物(A2-1)と、活性水素基を有する化合物(A2-2)とを併用してなる、請求項1または2に記載のプラスチゾル組成物。

【請求項4】 活性水素基を有する化合物(A2-2)が、主成分としてポリエーテルポリオールおよび/またはポリエステルポリオールを含む、請求項3に記載のプラスチゾル組成物。

【請求項5】 重合体粒子(C)が、実質的に1層からなる単層重合体である、請求項1～4のいずれかに記載のプラスチゾル組成物。

【請求項6】 重合体粒子(C)が、少なくとも2層以上からなる多層重合体である、請求項1～4のいずれかに記載のプラスチゾル組成物。

【請求項7】 重合体粒子(C)が、芳香族モノビニル単量体、α、β-エチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体、α、β-エチレン性不飽和カルボン酸単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む成分を、重合させることによって得られる、請求項1～6のいずれかに記載のプラスチゾル組成物。

【請求項8】 重合体粒子(C)に含まれるカルボキシル基が、1～3価の金属イオンおよび/またはアミノ基で中和されている、請求項7に記載のプラスチゾル組成物。

【請求項9】 可塑剤(D)が、フタル酸系可塑剤である、請求項1～8のいずれかに記載のプラスチゾル組成物。

【請求項10】 さらに、架橋剤(E)を含む、請求項1～9のいずれかに記載のプラスチゾル組成物。

【請求項11】 架橋剤(E)が、分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ基含有化合物(E1)を含む、請求項10に記載のプラスチゾル組成物。

【請求項12】 架橋剤(E)が、分子内に2つ以上のイソシアネート基を有し、かつそのイソシアネート基がブロック剤によってブロックされているブロックイソシアネート(E2)を含む、請求項10または11に記載

のプラスチゾル組成物。

【請求項13】 さらに、架橋剤(E)と反応可能な硬化性化合物(F)を含む、請求項10～12のいずれかに記載のプラスチゾル組成物。

【請求項14】 自動車保護塗膜に使用される、請求項1～13のいずれかに記載のプラスチゾル組成物。

【請求項15】 自動車ボディーシーラーに使用される、請求項1～13のいずれかに記載のプラスチゾル組成物。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プラスチゾル組成物、詳しくは、自動車保護塗膜および自動車ボディーシーラーに好適に使用することができるプラスチゾル組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチゾルは、液状の可塑剤に、重合体粒子や必要に応じて充填材などを分散させることによって得られる液状またはペースト状の混合物であって、適当な温度に加熱処理すれば、重合体粒子が可塑剤と相溶固化して、ゲル化物としての被膜または成形物を与える成形材料である。

【0003】 このようなプラスチゾルとしては、ポリ塩化ビニルからなる重合体粒子を可塑剤に分散させたものが、従来より広く知られており、とりわけ、自動車保護用の塗膜や自動車ボディーの鋼板接合部の隙間を埋める自動車ボディーシーラーとして好適に使用されている。このような塩化ビニルゾルは、常温での貯蔵時には、長期にわたり、重合体粒子が可塑剤によって可塑化されることなく分散しているとともに、常温における粘度の経時的な増加もきわめて少なく、しかも、90°C前後の比較的緩やかな加熱処理条件で速やかにゲル化することによって形状保持性を示し、さらに、120°C以上の高温に加熱することによって速やかに強靭な被膜を形成するという優れた性質を有している。

【0004】 しかしながら、塩化ビニルゾルは、焼却時に有害な塩化水素ガスを発生し、酸性雨の原因となるばかりでなく、焼却炉を著しく損傷させ、さらには、猛毒のダイオキシン類を発生するという深刻な問題を有しており、地球環境を保護するという観点から、塩化ビニルゾルに変わる代替プラスチゾルの開発が強く要望されている。

【0005】 このような事情に鑑みて、近年、ハロゲンを含まない単量体からなる種々の重合体粒子を含むプラスチゾルが開発されている。すなわち、例えば、特開平6-220272号公報では、スチレン系単量体、スチレンとラジカル共重合しうる単量体、および炭素数3～8のラジカル重合性不飽和カルボン酸単量体からなる単量体混合物を微細懸濁重合して得た、一次平均粒子径0.5～3μmの共重合体に1価または2価の金属カチ

オンを付加してイオン架橋させた樹脂粉末粒子と、可塑剤とからなるプラスチゾル組成物が提案されている。

【0006】また、特開平7-233299号公報では、コア部とシェル部からなる少なくも2層以上の複層構造のアクリル重合体微粒子、ジアルキルフタレート系可塑剤および充填剤を主成分とするアクリルゾルが提案されている。

【0007】さらに、特表平6-502209号公報では、ステレンおよび／または α -メチルスチレンおよび／またはp-メチルスチレン、ならびに(メタ)アクリル酸および／またはアクリル酸および／またはイタコン酸を含み、乳化重合により製造することができるコポリマー粉末をステレンコポリマーとして含むステレンコポリマー、可塑剤および無機充填剤をベースとするプラスチゾル組成物において、コポリマーに対して副次的量のポリウレタン形成剤を、イソシアネートプレポリマーもしくはブロック化したイソシアネート、および(シクロ)脂肪族ジアミンの形態で可塑剤中に溶解して含む、プラスチゾル組成物が提案されている。

【0008】一方、このような重合体粒子を使用しないものとして、特開平9-316427号公報では、有機イソシアネートと、活性水素基を含有する化合物と、活性水素基と重合性二重結合とを含有する化合物とを反応させて得られるウレタン樹脂と、重合性二重結合を含有する化合物と、重合開始剤とを含有するボディーシーラー用樹脂組成物が提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平6-220272号公報に記載のプラスチゾル組成物、および特開平7-233299号公報に記載のアクリルゾルは、塩化ビニルゾルに比べると被膜物性が十分ではなく、実用的に塩化ビニルゾルを置き換えるものにはなっていない。

【0010】また、特表平6-502209号公報に記載のプラスチゾル組成物では、ブロック化されていないイソシアネートプレポリマーを添加すると貯蔵安定性が大きくて低下してしまい、プラスチゾルとして使用することは困難である。また、この貯蔵安定性を改良するために、ブロック化したイソシアネートを添加した場合にも、貯蔵安定性と低温における硬化性の両立は困難であり、さらに被膜の物性を塩化ビニルゾルから得られる被膜に近づけるためには、ブロック化したイソシアネートの添加量を多くする必要があるが、その場合には、イソシアネートから解離したブロック剤の揮散が多くなり、被膜が発泡し、物性が大きく低下してしまったため、これも塩化ビニルゾルに置き換わるものにはなっていない。

【0011】さらに、特開平9-316427号公報に記載のボディーシーラー用樹脂組成物は、90°C程度の低温加熱時の形状保持性と貯蔵安定性のバランスを図ることが困難であり、やはり、これも塩化ビニルゾルに置

き換わるものにはなっていない。

【0012】本発明は、上記したすべての問題を解決しようとするものである。すなわち、本発明の目的は、塩化ビニルゾルに代わるものとして、常温における作業に適した流動性、長期保存中の経時的な粘度上昇およびゲル化を起こさない優れた貯蔵安定性、90°C程度の低温加熱時の形状保持性、120°C程度以上の加熱処理後の被膜物性、加熱処理後に常温に冷却した時に可塑剤が滲出しない、可塑剤に対する良好な相溶性を兼備するプラスチゾル組成物を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のプラスチゾル組成物は、イソシアネート成分(A1)および重合性二重結合を含む活性水素基含有成分(A2)を反応させることによって得られるウレタン樹脂(A)と、重合開始剤(B)と、ハロゲンを含まない単量体を重合させることによって得られる重合体粒子(C)と、可塑剤(D)とを含んでいることを特徴としている。

【0014】また、本発明のプラスチゾル組成物においては、ウレタン樹脂(A)が含有する重合性二重結合の、ウレタン樹脂(A)中における濃度が、0.1~3mmol/gであることが好ましく、また、重合性二重結合を含む活性水素基含有成分(A2)が、活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物(A2-1)と、活性水素基を有する化合物(A2-2)とを併用してなり、活性水素基を有する化合物(A2-2)が、主成分としてポリエーテルポリオールおよび／またはポリエスチルポリオールを含むことが好ましい。

【0015】また、重合体粒子(C)は、実質的に1層からなる単層重合体であっても、また、少なくとも2層以上からなる多層重合体であってもよく、芳香族モノビニル単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む成分を重合させることによって得られることが好ましい。また、重合体粒子(C)にカルボキシル基が含まれる場合には、1~3価の金属イオンおよび／またはアミノ基で中和されていることが好ましい。

【0016】また、可塑剤(D)が、フタル酸系可塑剤であることが好ましく、さらに、架橋剤(E)を含んでよい。架橋剤(E)は、分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ基含有化合物(E1)、および／または、分子内に2つ以上のイソシアネート基を有し、かつそのイソシアネート基がブロック剤によってブロックされているブロックイソシアネート(E2)を含んでいることが好ましい。また、さらに、架橋剤(E)と反応可能な硬化性化合物(F)を含んでもよい。

【0017】そして、このような本発明のプラスチゾル組成物は、自動車保護塗膜や自動車ボディーシーラーに

好適に使用される。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明において使用されるウレタン樹脂(A)は、イソシアネート成分(A1)と、重合性二重結合を含む活性水素基含有成分(A2)とを反応させることによって得ることができる。

【0019】イソシアネート成分(A1)としては、ポリウレタンなどの製造に通常使用される、例えば、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、およびこれらポリイソシアネートの誘導体、ならびにそれらの混合物などが挙げられる。

【0020】芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、例えば、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエンなどの芳香族トリイソシアネート、例えば、4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネートなどの芳香族テトライソシアネートなどが挙げられる。

【0021】芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-または1, 4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物、ω, ω'-ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-または1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン(慣用名: テトラメチルキシリレンジイソシアネート)もしくはその混合物などの芳香脂肪族ジイソシアネート、例えば、1, 3, 5-トリイソシアネートメチルベンゼンなどの芳香脂肪族トリイソシアネートなどが挙げられる。

【0022】脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(慣用名: イソホロンジイソシアネート)、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-または1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(慣用名: 水添キシリレンジイソシアネート)もしくはその混合物などの脂環族ジイソシアネート、例えば、1, 3, 5-トリイソシアネートシクロヘキサン、

1, 3, 5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、2-(3-イソシアネートプロピル)-2, 5-ジ(イソシアネートメチル)-ビシクロ(2. 2. 1)ヘブタン、2-(3-イソシアネートプロピル)-2, 6-ジ(イソシアネートメチル)-ビシクロ(2. 2. 1)ヘブタン、3-(3-イソシアネートプロピル)-2, 5-ジ(イソシアネートメチル)-ビシクロ(2. 2. 1)ヘブタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ(2. 2. 1)ヘブタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ(2. 2. 1)ヘブタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ(2. 2. 1)ヘブタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ(2. 2. 1)ヘブタンなどの脂環族トリイソシアネートなどが挙げられる。

【0023】脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペニタメチレンジイソシアネート、1, 2-ブロビレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-または2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカブロエートなどの脂肪族ジイソシアネート、例えば、リジンエステルトリイソシアネート、1, 4, 8-トリイソシアネートオクタン、1, 6, 11-トリイソシアネートウンデカン、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアネートヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタンなどの脂肪族トリイソシアネートなどが挙げられる。

【0024】また、ポリイソシアネートの誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネートのダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、カルボジイミド、ウレットジョン、オキサジアシントリオン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(クルドMDI、ポリメリックMDI)およびクルドTDI、および、これらポリイソシアネートと後述する低分子量ポリオールとの付加体などが挙げられる。

【0025】これらポリイソシアネートは、単独または2種以上併用してもよく、さらに、イソシアネート成分(A1)として、モノイソシアネートを含有させてもよい。そのようなモノイソシアネートとしては、例えば、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、n-ヘキシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネー

50

ト、2-エチルヘキシリソシアネート、フェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネートなどが挙げられる。

【0026】重合性二重結合を含む活性水素基含有成分(A2)は、重合可能な、例えば、ビニル基、ビニリデン基、アリル基などの重合性二重結合を含み、かつイソシアネートと反応しうる、例えば、水酸基、アミノ基などの活性水素基を含有しているものであれば、単一成分からなるものであっても、複数成分からなるものであってもよい。

【0027】このような、重合性二重結合を含む活性水素基含有成分(A2)としては、例えば、活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物(A2-1)や、この活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物(A2-1)と、活性水素基を有する化合物(A2-2)とを併用してなるものなどが挙げられる。

【0028】活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物(A2-1)としては、例えば、アリルアルコールや、活性水素基含有 α 、 β -エチレン性不飽和カルボニル化合物などが挙げられる。活性水素基含有 α 、 β -エチレン性不飽和カルボニル化合物として、より具体的には、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノフェニルエーテル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリレートや、(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。(なお、(メタ)アクリルとは、アクリルおよび/またはメタアクリルを指称する。以下同様。)

さらに、このような活性水素基含有 α 、 β -エチレン性不飽和カルボニル化合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドや ϵ -カプロラクトンなどのラクトン類などの開環重合性化合物を付加させることによって得られる反応物を使用してもよい。

【0029】なお、このような活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物(A2-1)は、単独または併用してもよい。

【0030】活性水素基を有する化合物(A2-2)としては、ポリウレタンなどの製造に通常使用される、例えば、低分子量ポリオール、低分子量ポリアミンおよび低分子量アミノアルコールや、マクロポリオールなどが挙げられる。なお、低分子量ポリオール、低分子量ポリアミンおよび低分子量アミノアルコールは、その数平均分子量が約500以下であり、マクロポリオールは、その数平均分子量が約500~10000であることが好ましい。

【0031】低分子量ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオ

ベンチルグリコール、アルカン(C7~C22)ジオール、ジェチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、アルカン-1,2-ジオール(C17~C20)、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、2,6-ジメチル-1-オクテン-3,8-ジオール、ビスヒドロキシエトキシンゼン、キシレングリコール、ビスヒドロキシエチレンテレフタレートなどの低分子量ジオール、例えば、グリセリン、2-メチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルベンタン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパン、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-3-ブタノール、およびその他の脂肪族トリオール(C8~C24)などの低分子量トリオール、例えば、テトラメチロールメタン、D-ソルビトル、キシリトル、D-マンニトル、D-マンニットなどの水酸基を4個以上有する低分子量ポリオールなどが挙げられる。

【0032】低分子量ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレングジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、1,2-ジアミノエタン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノベンタン、1,6-ジアミノヘキサン、ジアミノトルエン、ビス-(4-アミノフェニル)メタン、ビス-(4-アミノ-3-クロロフェニル)メタン、ジ-(アミノメチル)ベンゼン、ジ-(2-アミノ-2-プロピル)ベンゼン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ジアミノシクロヘキサン、ジ-(アミノメチル)シクロヘキサンなどの低分子量ジアミン、および、例えば、ジェチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、2,2'-ジアミノジエチルアミンなどのアミノ基を3個以上有する低分子量アミンなどが挙げられる。

【0033】低分子量アミノアルコールとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルヒドラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-1,2-ジアミノエタン、ヒドロキシエチルジエチレントリアミン、3-アミノプロパンジオールなどの少なくとも1個のアミノ基と少なくとも1個の水酸基とを持つ化合物などが挙げられる。

【0034】マクロポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール、天然油ポリオール、シリコンポリオール、フッ素ポリオール、ポリオレフィンポリオール、ウレタンポリオールなどが挙げられる。

【0035】ポリエーテルポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオール、低分子量ポリアミン

9

および／または低分子量アミノアルコールを開始剤として、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加反応させることによって得られる、ポリエチレングリコールおよび／またはポリプロピレングリコール（これらのランダムおよび／またはブロック共重合体を含む）や、例えば、テトラヒドロフランなどの開環重合によって得られるポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

【0036】ポリエステルポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールの1種または2種以上と、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 1-ジメチル-1, 3-ジカルボキシプロパン、3-メチル-3-エチルグルタル酸、アゼライン酸、セバチン酸、その他の脂肪族ジカルボン酸（C11～C13）、水添ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ダイマー酸、ヘット酸などのカルボン酸、および、これらのカルボン酸などから誘導される酸無水物、例えば、無水シュウ酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水2-アルキル（C12～C18）コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、さらには、これらのカルボン酸などから誘導される酸ハライド、例えば、シュウ酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、セバチン酸ジクロライドなどの反応によって得られるポリエステルポリオールや、上記した低分子量ポリオールを開始剤として、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトンなどのラクトン類を開環重合して得られるラクトン系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

【0037】ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールを開始剤として、例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどのカーボネート類を開環重合して得られるポリカーボネートジオールなどが挙げられる。

【0038】アクリルポリオールとしては、例えば、分子内に1個以上の水酸基を有する重合性单量体と、これに共重合可能な別の单量体とを共重合させることによって得られる共重合体が挙げられ、水酸基を有する重合性单量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロビル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2, 2-ジヒドロキシメチルブチル（メタ）アクリレート、ポリヒドロキシアルキルマレート、ポリヒドロキシアルキルフマレートなどが挙げられる。また、これらと共に重合可能な单量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキル（C1～C12）、マレイン酸、マレイン酸アルキル、フマル酸、フマル酸アルキル、イタコン酸、イタコン酸アルキル、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリロニ

トリル、3-(2-イソシアネート-2-プロピル)- α -メチルスチレン、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。そして、これら单量体を、適當な溶剤および重合開始剤の存在下において共重合させることによって、アクリルポリオールを得ることができる。

【0039】エポキシポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールと、例えば、エピクロルヒドリン、 β -メチルエピクロルヒドリンなどの多官能ハロヒドリンとを反応させることによって得られるエポキシポリオールが挙げられる。

【0040】天然油ポリオールとしては、例えば、ひまし油、やし油などの水酸基含有天然油などが挙げられる。

【0041】シリコンポリオールとしては、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合可能な单量体としてビニル基含有のシリコン化合物、例えば、 α -メタクリロキシプロビルトリメトキシシランなどを使用することにより得られる共重合体、および末端アルコール変性ポリジメチルシロキサンなどが挙げられる。

【0042】フッ素ポリオールとしては、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合可能な单量体としてビニル基含有のフッ素化合物、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどを使用することにより得られる共重合体などが挙げられる。

【0043】ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、ポリブタジエンポリオール、部分ケン価エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

【0044】ポリウレタンポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオール、低分子量アミン、低分子量アミノアルコールおよび／または高分子量ポリオールと、上記したポリイソシアネートとを、低分子量ポリオール、低分子量アミン、低分子量アミノアルコールおよび／または高分子量ポリオールの活性水素基が残存するような割合、すなわち、イソシアネート基に対する活性水素基の当量比（活性水素基／イソシアネート基）を1以上の割合として、公知の条件下で反応させることによって得られるポリウレタンポリオールなどが挙げられる。

【0045】これら活性水素基を有する化合物（A2-2）は、単独または2種以上併用してもよい。

【0046】そして、重合性二重結合を含む活性水素基含有成分（A2）は、上記した活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物（A2-1）のみからなるものであっても、活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物（A2-1）と、上記した活性水素基を有する化合物（A2-2）とを併用してなるものであってもよく、こ

れらのうち、活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物（A2-1）と、活性水素基を有する化合物（A2-2）とを併用してなるものが好ましい。なお、これら活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物（A2-1）と活性水素基を有する化合物（A2-2）との使用割合は、その目的および用途に応じて適宜選択すればよい。

【0047】より具体的には、活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物（A2-1）としては、活性水素基含有 α 、 β -エチレン性不飽和カルボニル化合物、なかでも、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましく、また、活性水素基を有する化合物（A2-2）としては、マクロポリオール、なかでも、主成分としてボリエーテルポリオールおよび／またはボリエステルポリオールを含んでいることが好ましい。

【0048】また、さらに、重合性二重結合を含む活性水素基含有成分（A2）には、モノオールおよび／またはモノアミンを含有させてもよい。このようなモノオールとしては、例えば、メタノール、エタノール、ブロバノール、ブタノール、その他のアルカノール（C5～C38）、および脂肪族不飽和アルコール（C9～C24）、アルケニルアルコール、2-ブロベン-1-オール、アルカジエノール（C6～C8）、3、7-ジメチル-1、6-オクタジエン-3-オールなどが挙げられる。また、モノアミンとしては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブロビルアミン、ジイソブロビルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-t-ブチルアミンなどの脂肪族モノアミン、例えば、ジフェニルアミン、ジベンジルアミンなどの芳香族モノアミンなどが挙げられる。

【0049】本発明において、ウレタン樹脂（A）を得るための、上記したイソシアネート成分（A1）と、上記した重合性二重結合を含む活性水素基含有成分（A2）との反応は、何ら制限されることなく、公知のウレタン／ウレア化反応の条件において行なえばよく、好ましくは、これら2つの成分を、得られたウレタン樹脂（A）中にイソシアネート基が実質的に残存しないような割合において反応させる。

【0050】さらに具体的には、例えば、重合性二重結合を含む活性水素基含有成分（A2）として、活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物（A2-1）と、活性水素基を有する化合物（A2-2）とを使用する場合には、まず、イソシアネート成分（A1）と活性水素基を有する化合物（A2-2）とを反応させる。この反応は、活性水素基を有する化合物（A2-2）の活性水素基に対するイソシアネート成分（A1）のイソシアネート基の当量比（イソシアネート基／活性水素基）を、1、1～4の割合において行なうことが好ましい。当量比が、1、1未満であると、得られたウレタン樹脂（A）の分子量が大きくなり過ぎて、粘度が上昇して作

業性を低下させる場合がある。また、当量比が、4を越えると、得られたウレタン樹脂（A）の分子量が小さくなり過ぎて、プラスチゾル組成物を加熱処理した時に、良好な物性が得られない場合がある。

【0051】また、この反応は、窒素雰囲気下において、反応温度、約30～120°C、好ましくは、約50～90°Cで、約1～6時間、好ましくは、約3～4時間行ない、反応系中のイソシアネート基の残存量が所望の値となった時点、すなわち、残存しているイソシアネート基が、活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物（A2-1）の活性水素基と反応させるに好適な残存量となった時点で反応を終了する。なお、イソシアネート基の残存量は、反応途中において反応物を経時的にサンプリングして、アミン当量法に従い滴定を行なうことにより求めることができる。また、この反応は、スズ系、鉛系、アミン系などの公知のウレタン化触媒を使用してもよく、また、必要に応じて公知の溶剤、または、プラスチゾル組成物として配合される後述の可塑剤中で行なってもよい。可塑剤中で反応を行なった場合には、そのままの状態でプラスチゾル組成物の配合に供することができる。

【0052】次いで、得られたイソシアネート成分（A1）と活性水素基を有する化合物（A2-2）との反応物に、活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物（A2-1）を反応させる。この反応は、上記の残存したイソシアネート基に対する活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物（A2-1）の活性水素基の当量比（活性水素基／イソシアネート基）を、0、5～3の割合において行なうことが好ましく、その結果、得られたウレタン樹脂（A）が含有する重合性二重結合の、ウレタン樹脂（A）中における濃度が、0、1～3mmol/gとなるような範囲とすることが好ましい。ウレタン樹脂（A）が含有する重合性二重結合の濃度が、0、1mmol/g未満であると、得られたウレタン樹脂（A）の分子量が大きくなり過ぎて、粘度が上昇して作業性を低下させる場合がある。また、3mmol/gを越えると、重合性二重結合の濃度が高くなり過ぎて、硬化した時に、ボディシーラーの硬度が高くなり過ぎて、密着性に不具合を生じる場合がある。

【0053】また、この反応は、上記したイソシアネート成分（A1）と活性水素基を有する化合物（A2-2）との反応に連続して引き続き行なうことができ、より具体的には、例えば、空気雰囲気下において、反応温度、約30～120°C、好ましくは、約50～90°Cで、反応系中の反応物の粘度を観察しつつ活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物（A2-1）を随時添加しながら行ない、反応系中のイソシアネート基の残存量が所望の値となった時点、すなわち、ウレタン樹脂（A）中における重合性二重結合の濃度が、上記した濃度の範囲内となるように、イソシアネート成分（A1）

および活性水素基を有する化合物(A2-2)の反応物と、活性水素基と重合性二重結合とを有する化合物(A2-1)とが反応した時点で反応を終了する。なお、この反応においては、反応系中において、ラジカル重合が起こることを抑制するために、重合禁止剤を添加しておくことが好ましい。このような重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、t-ブチルハイドロキノン、メチル-t-ブチルハイドロキノン、4-メトキシフェノール(メトキノン)などのキノン系化合物が挙げられる。

【0054】このようにして得られるウレタン樹脂(A)は、その数平均分子量が500~15000であることが好ましい。

【0055】本発明において使用される重合開始剤(B)は、ウレタン樹脂(A)が含有する重合性二重結合の重合を開始させるために使用されるものであって、例えば、ラジカル重合開始剤が挙げられ、その特性的な値である10時間半減期温度が、50~120°C、さらには、60~110°Cであるものが好ましい。10時間半減期温度が50°C未満の重合開始剤(B)を使用すると、プラスチック組成物の硬化は良好であるが、貯蔵安定性が低下する場合がある。また、120°Cを越える重合開始剤(B)を使用すると、約90~110°Cの温度範囲では、良好に硬化しない場合がある。

【0056】このような重合開始剤(B)としては、例えば、有機過酸化物が挙げられ、より具体的には、例えば、2,4-ジーカロロベンゾイルバーオキサイド、t-ヘキシルバーオキシビラート、t-ブチルバーオキシビラート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルバーオキサイド、オクタノイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、ステアロイルバーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、サクシニックバーオキサイド、2,5-ジーザメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキシルバーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、m-トルイルアンドベンゾイルバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、t-ブチルバーオキシイソブチラート、t-ブチルバーオキシベニゾエート、1,1-ビス(t-ヘキシルバーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルバーオキシ)-シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルバーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルバーオキシ)-シクロヘキサン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルバーオキシシクロヘキシリ)プロパン、1,1-ビス(t-ブチルバーオキシ)-シクロドデカン、t-ヘキシルバーオキシイソブロビルモノカーボネート、t-ブチルバーオキシマレイン

酸、t-ブチルバーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルバーオキシラウレート、2,5-ジーザメチル-2,5-ジ(m-トルイルバーオキシ)ヘキサン、t-ブチルバーオキシイソブロビルモノカーボネート、t-ブチルバーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルバーオキシベンゾエート、2,5-ジーザメチル-2,5-ジ(ベンゾイルバーオキシ)ヘキサン、t-ブチルバーオキシアセテート、2,2-ビス(t-ブチルバーオキシ)ブタン、t-ブチルバーオキシベンゾエート、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルバーオキシ)バレート、ジ-t-ブチルバーオキシイソフタレート、 α, α' -ビス-(t-ブチルバーオキシ-m-イソブロビル)ベンゼン、ジ-クミルバーオキサイド、2,5-ジーザメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルバーオキサイドなどが挙げられる。また、このような有機過酸化物の他に、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系重合開始剤などを使用することもできる。

【0057】これら重合開始剤(B)は、単独または2種以上併用してもよく、好ましくは、1,1,3,3-テトラメチルブチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、1,1-ビス(t-ブチルバーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルバーオキシベンゾエートが挙げられる。

【0058】本発明において使用される重合体粒子(C)は、ハロゲンを含まない単量体、すなわち、実質的に炭素、水素、酸素および窒素などからなり、かつ反応性二重結合を有する単量体を重合させることによって得られるものであって、その粒子構造は、何ら限定されるものではなく、実質的に1層からなる単層重合体であっても、コアシェル粒子のように、少なくとも2層以上からなる多層重合体であってもよい。

【0059】このような重合体粒子(C)を重合するために使用される単量体としては、重合体粒子(C)の製造に通常使用される単量体であれば特に限定されず、例えば、芳香族モノビニル単量体、 α, β -エチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体、ジエン系単量体、ビニルエステル単量体、シアノ化ビニル単量体、 α, β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体、 α, β -エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル単量体、エポキシ基含有単量体、アミド基含有単量体、アミノ基含有単量体などが挙げられる。

【0060】芳香族モノビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、イソブチルスチレンなどのスチレン系化合物、例えば、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼンなどのアルキルビニルベンゼン、例えば、ビニルナフタレンなどの多環芳香族モノビニル化合物などが挙げられる。これらのなかでは、スチレン

系化合物が好ましく、特にステレンが好ましい。

【0061】 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソブロビル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらのなかでは、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレートが好ましい。

【0062】ジエン系単量体としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、1, 3-ペンタジエン、シクロペニタジエン、ジシクロペニタジエンなどの共役ジエン系化合物、例えば、1, 4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネンなどの非共役ジエン系化合物などが挙げられる。

【0063】ビニルエステル単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられる。

【0064】シアノ化ビニル単量体としては、例えば、(メタ)アクリロニトリルなどのシアノ化ビニルやシアノ化ビニリデンなどが挙げられる。これらのなかでは、アクリロニトリルが好ましい。

【0065】 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などの不飽和モノカルボン酸、例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸などの不飽和ジカルボン酸、およびそれらの無水物またはモノアルキルエ斯特ルなどが挙げられる。これらのなかでは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸が好ましい。

【0066】 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブロビル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブロビル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートや、ラクトン変性ヒドロキシル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらのなかでは、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0067】エポキシ基含有酸単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0068】アミド基含有単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

【0069】アミノ基含有単量体としては、例えば、2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノブロビル(メタ)アクリレート、3-アミノブチル(メタ)アクリレート、4-アミノブチル(メタ)アクリレート、N-2-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-2-アミノブロビル(メタ)アクリルアミド、N-3-アミノブロビル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

【0070】これら単量体は、その目的および用途に応じて、適宜単独または2種以上併用してもよく、これらのうち、芳香族モノビニル単量体、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸アルキルエ斯特ル単量体、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む成分を重合させることができ。なかでも、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体を、得られた重合体粒子(C)中に、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下の割合で含むように重合させることによって、プラスチゾル組成物とした時に、重合体粒子(C)の可塑剤中における貯蔵安定性を向上させることができる。なお、この場合において、多層重合体においては、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、最外層の成分中に含まれることが好ましい。

【0071】さらには、芳香族モノビニル単量体、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸アルキルエ斯特ル単量体、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体を共重合させることができ。必要に応じて、これらとともに、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエ斯特ル単量体や、アミド基含有単量体を共重合させることができ。

【0072】このような重合体粒子(C)を得るための単量体の重合は、既に知られている、例えば、乳化重合法、シード乳化重合法、分散重合法、微細懸濁重合法、懸濁重合法など、いずれの方法をも使用することができる。

【0073】例えば、重合体粒子(C)として、单層重合体を乳化重合法により合成する場合には、例えば、まず、乳化重合によりシードラテックスを調製し、次いで、重合体粒子を形成する単量体を添加して、シード重合を行なえばよい。

【0074】また、重合体粒子(C)として、多層重合体を乳化重合法により合成する場合には、例えば、ま

ず、乳化重合によりシードラテックスを調製し、次いで、第1層を形成する単量体を添加して、シード重合を行なうことにより第1層を合成し、さらに、第2層を形成する単量体を添加して、シード重合を行なうことにより第2層を合成し、これらの操作を逐次繰り返し行なうことにより、所望の多層重合体を得るようすればよい。

【0075】また、本発明において使用される重合体粒子(C)は、その粒子構造もしくは各層を形成する重合体の構造を、中心部から最外部に向けて特定の単量体の構成比率が多段階もしくは連続的に変化するグラディエント構造としてもよい。このようなグラディエント構造の重合体粒子(C)を合成する場合には、例えば、上記した重合体粒子(C)の合成時に添加する単量体組成を、多段階もしくは連続的に変化させながら重合を行なえばよい。

【0076】また、重合体粒子(C)を懸濁重合により重合する場合には、定法に従い、所望の単量体組成からなる単量体液滴を調製後、重合を行なえばよい。

【0077】なお、このような種々の重合において使用される重合開始剤や界面活性剤、およびその他の添加剤は、公知のいずれのものをも使用することができます。

【0078】そして、重合体粒子(C)の分散液を、凍結融解または塩析することにより、重合体粒子(C)を反応系中から分離した後、遠心脱水、乾燥することにより、重合体粒子(C)を精製することができる。また、スプレードライヤにより、噴霧乾燥することにより重合体粒子(C)の分散液から直ちに重合体粒子(C)を粉体として取り出すこともできる。このようなスプレードライヤによって重合体粒子(C)を得ることが好ましい。

【0079】このようにして得られた重合体粒子(C)の重量平均粒子径は、通常、0.1~50μm、好ましくは、0.1~10μm、より好ましくは、0.1~5μmである。重量平均粒子径がこれより小さい場合、プラスチゾル組成物の粘度が非常に高くなってしまい、流动性が低下する場合がある。また、逆に、これより大きい場合、加熱処理した時に可塑剤の吸収に長時間を要し、さらに、得られる被膜が非常に脆くなる場合がある。

【0080】また、重合体粒子(C)の単量体成分として、α、β-エチレン性不飽和カルボン酸単量体が共重合されている場合など、重合体粒子(C)にカルボキシル基が含まれている場合には、貯蔵安定性をさらに改良するために、そのカルボキシル基を1~3価の金属イオンおよび/またはアミノ基で中和することが好ましい。このような中和は、例えば、上記の各種方法により得られた重合体粒子(C)のラテックス中に、金属イオンおよび/またはアミノ基を有する化合物を、直接または溶液として添加すればよい。

【0081】1~3価の金属イオンとしては、特に制限されるものではなく、例えば、カリウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、鉄イオン、ニッケルイオン、銅イオン、亜鉛イオン、セシウムイオン、ズズイオン、クロムイオン、鉛イオン、ストロンチウムイオン、アルミニウムイオンなどが挙げられる。また、アミノ基を有する化合物としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、トリフェニルアミン、ジメチルエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、ジメチルアミノメチルプロパノール、ジメチルイソプロパノールアミンや、アンモニアなどが挙げられる。

【0082】本発明において使用される可塑剤(D)は、塩化ビニルゾルなどの製造に通常使用されている可塑剤であれば、特に制限されることなく使用することができる。このような可塑剤としては、例えば、フタル酸系可塑剤、脂肪酸系可塑剤、芳香族ポリカルボン酸系可塑剤、リン酸系可塑剤、ポリオール系可塑剤、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤などが挙げられる。フタル酸系可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ジステアリルフタレート、ジフェニルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、オクチルデシルフタレート、ジメチルイソフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)イソフタレート、ジイソオクチルイソフタレートなどのフタル酸エステル系可塑剤、例えば、ジ-(2-エチルヘキシル)テトラヒドロフタレート、ジ-n-オクチルテトラヒドロフタレート、ジイソデシルテトラヒドロフタレートなどのテトラヒドロフタル酸エステル系可塑剤などが挙げられる。

【0083】脂肪酸系可塑剤としては、例えば、ジ-n-ブチルアジペート、ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソデシルアジペート、ジイソノニルアジペート、アジピン酸ジアルキル610、ジブチルジグリコールアジペートなどのアジピン酸系可塑剤、例えば、ジ-n-ヘキシルアゼレート、ジ-(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジイソオクチルアゼレートなどのアゼライン酸系可塑剤、例えば、ジ-n-ブチルセバケート、ジ-(2-エチルヘキシル)セバケート、ジイソノニルセバケートなどのセバシン酸系可塑剤、例えば、ジメチルマレート、ジエチルマレート、ジ-n-ブチルマレート、ジ-(2-エチルヘキシル)マレートなどのマ

レイン酸系可塑剤、例えば、ジ-n-ブチルフマレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フマレートなどのフマル酸系可塑剤、例えば、モノメチルイタコネート、モノブチルイタコネート、ジメチルイタコネート、ジエチルイタコネート、ジブチルイタコネート、ジ-(2-エチルヘキシル)イタコネートなどのイタコン酸系可塑剤、例えば、n-ブチルステアレート、グリセリンモノステアレート、ジエチレングリコールジステアレートなどのステアリン酸系可塑剤、例えば、ブチルオレート、グリセリルモノオレート、ジエチレングリコールモノオレートなどのオレイン酸系可塑剤、例えば、トリエチルシテレート、トリー-n-ブチルシテレート、アセチルトリエチルシテレート、アセチルトリブチルシテレート、アセチルトリ-(2-エチルヘキシル)シテレートなどのケエン酸系可塑剤、例えば、メチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレート、グリセリルモノリシノレート、ジエチレングリコールモノリシノレートなどのリシノール酸系可塑剤、および、ジエチレングリコールモノラウレート、ジエチレングリコールジペラルゴネット、ベンタエリスリトール脂肪酸エステルなどのその他の脂肪酸系可塑剤などが挙げられる。

【0084】芳香族ボリカルボン酸系可塑剤としては、例えば、トリー-n-ヘキシルトリメリテート、トリー-(2-エチルヘキシル)トリメリテート、トリー-n-オクチルトリメリテート、トライソオクチルトリメリテート、トライソニルトリメリテート、トリデシルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテートなどのトリメリット酸系可塑剤、例えば、テトラ-(2-エチルヘキシル)ビロメリテート、テトラ-n-オクチルビロメリテートなどのビロメリット酸系可塑剤などが挙げられる。

【0085】リン酸系可塑剤としては、例えば、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリー-(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリニルホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(イソプロビルフェニル)ホスフェートなどが挙げられる。

【0086】ポリオール系可塑剤としては、例えば、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジブロビレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-(2-エチルブチレート)、トリエチレングリコールジ-(2-エチルヘキソエート)、ジブチルメチレンビスチオグリコレートなどのグリコール系可塑剤、例えば、グリセロールモノアセテート、グリセロールトリアセテート、グリセロ

ールトリブチレートなどのグリセリン系可塑剤などが挙げられる。

【0087】エポキシ系可塑剤としては、例えば、エポキシ化大豆油、エポキシブチルステアレート、エポキシヘキサヒドロフルタル酸ジ-(2-エチルヘキシル)、エポキシヘキサヒドロフルタル酸ジイソデシル、エポキシトリグリセライド、エポキシ化オレイン酸オクチル、エポキシ化オレイン酸デシルなどが挙げられる。

【0088】ポリエステル系可塑剤としては、例えば、10 アジピン酸系ポリエステル、セバシン酸系ポリエステル、フタル酸系ポリエステルなどが挙げられる。

【0089】また、本発明において使用される可塑剤(D)としては、その他に、部分水添ターフェニル、接着性可塑剤、さらには、ジアリルフタレート、アクリル系モノマー やオリゴマーなどの重合性可塑剤などが挙げられる。

【0090】これら可塑剤(D)は、単独または2種以上併用してもよく、好ましくは、フタル酸系可塑剤が挙げられる。

20 【0091】また、本発明のプラスチゾル組成物には、さらに架橋剤(E)を含んでもよい。架橋剤(E)を含有させることにより、被膜に一層強靭な物性を与えてたり、または、基材との密着性をさらに向上させたり、あるいは、プラスチゾル組成物の粘度を低減させ、作業性を向上させることができる。

【0092】このような架橋剤(E)としては、例えば、エポキシ基含有化合物(E1)、ブロックイソシアネート(E2)、重合性二重結合含有化合物(E3)などが挙げられる。

30 【0093】エポキシ基含有化合物(E1)は、分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であって、例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック系エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、例えば、ポリカルボン酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル系エポキシ樹脂、および、環式脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。これらエポキシ基含有化合物(E1)は、単独または2種以上併用してもよく、好ましくは、これらのなかでも、分子中にポリエチレンオキサイド連鎖などを含む、可撓性を有するエポキシ樹脂が挙げられる。

40 【0094】また、ブロックイソシアネート(E2)は、分子内に2つ以上のイソシアネート基を有し、かつそのイソシアネート基がブロック剤によってブロックされている化合物であって、上記したイソシアネート成分(A1)に使用されるポリイソシアネート、および/または、ポリイソシアネートおよび上記した活性水素基を有する化合物(A2-2)を反応させることによって得られる分子末端にイソシアネート基を有するイソシアネ

ートプレポリマーと、イソシアネート基のブロック剤とを反応させることによって得ることができる。このようなイソシアネート基のブロック剤としては、例えば、オキシム系ブロック剤、アルキルフェノール系ブロック剤、ラクトン系ブロック剤など、通常使用される公知のブロック剤が挙げられる。

【0095】また、重合性二重結合含有化合物(E3)は、主としてラジカル重合反応が可能な二重結合を有する化合物であって、例えば、重合性二重結合を有する单官能化合物、重合性二重結合を有する多官能化合物などが挙げられる。

【0096】重合性二重結合を有する单官能化合物としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、β-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、β-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ポリカブロラクトンジオールモノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、セロソルブ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソホルニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、アリロキシエチルフォスフェートなどの(メタ)アクリレート、および、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンなどの重合性二重結合含有芳香族化合物、N-ビニルビロリドン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ならびに、フマル酸エステル類などが挙げられる。

【0097】重合性二重結合を有する多官能化合物としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオベンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、アジピン酸ネオベンチルグリコールエステルジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビパリン酸ネオベンチルグリコールエステルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、あるいは種々のポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ノボラック(メタ)アクリレートが挙げられる。これらは、単独または

2種以上併用してもよく、好ましくは、重合性二重結合含有芳香族化合物、さらに好ましくは、スチレンが挙げられる。

【0098】また、本発明のプラスチゾル組成物に架橋剤(E)を含ませる場合には、さらに、架橋剤(E)と反応可能な硬化性化合物(F)を含ませてもよい。硬化性化合物(F)を含有させることにより、被膜の抗張力と伸びのバランスを図ることができ、被膜強度を一層向上させることができる。このような硬化性化合物(F)としては、例えば、架橋剤(E)としてエポキシ基含有化合物(E1)を使用する場合には、エポキシ樹脂の硬化剤として通常使用されるポリアミン類、変性ポリアミン類、酸無水物類、イミダゾール類などが挙げられ、また、架橋剤(E)としてブロックイソシアネート(E2)を使用する場合には、上記した活性水素基を有する化合物(A2-2)が挙げられる。

【0099】本発明のプラスチゾル組成物は、上記したウレタン樹脂(A)、重合開始剤(B)、重合体粒子(C)、可塑剤(D)、および、必要により、架橋剤(E)、硬化性化合物(F)を配合することにより得ることができる。

【0100】各成分の配合割合は、例えば、ウレタン樹脂(A)5~80重量部に対して、重合体粒子(C)が20~95重量部配合され、また、重合開始剤(B)は、ウレタン樹脂(A)と重合体粒子(C)との合計量100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは、0.05~2重量部の範囲で配合され、さらに、可塑剤(D)は、プラスチゾル組成物の流動性やゲル化物の物性要求に応じて適宜選択されるが、ウレタン樹脂(A)と重合体粒子(C)との合計量100重量部に対して、50~300重量部、好ましくは、50~200重量部の範囲で配合される。

【0101】また、架橋剤(E)は、例えば、エポキシ基含有化合物(E1)を使用する場合には、ウレタン樹脂(A)と重合体粒子(C)との合計量100重量部に対して、0.1~50重量部、好ましくは、0.1~30重量部、より好ましくは、1~10重量部の範囲で配合され、例えば、ブロックイソシアネート(E2)を使用する場合には、ウレタン樹脂(A)と重合体粒子(C)との合計量100重量部に対して、0.1~30重量部、好ましくは、0.1~10重量部の範囲で配合される。エポキシ基含有化合物(E1)の配合割合が、これより多いと、被膜の弾性が低下し、伸びが著しく低下する場合がある。また、ブロックイソシアネート(E2)の配合割合が、これより多いと、ブロック剤の揮散により加熱処理後の被膜が発泡し、被膜物性が大きく低下する場合がある。

【0102】さらに、硬化性化合物(F)は、例えば、架橋剤(E)の反応基1当量に対して、0.01~1当量、好ましくは、0.05~1当量の割合で使用され

る。

【0103】各成分を配合してプラスチゾル組成物を得るには、従来よりプラスチゾル組成物の製造に通常使用されている方法を使用することができる。例えば、上記したウレタン樹脂（A）、重合開始剤（B）、重合体粒子（C）、可塑剤（D）、および、必要により、架橋剤（E）、硬化性化合物（F）を、上記した割合において、プラネタリーミキサー、ニーダー、ロールなどの公知の混合機に投入して混合し、その後、必要により脱泡などを行なえばよい。

【0104】また、本発明のプラスチゾル組成物は、上記の成分以外に、必要に応じて、充填剤や顔料、および、電着鋼板などの基材との接着性を向上させるために密着性付与剤、あるいは、その他の公知の添加剤などを適宜配合してもよい。

【0105】充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、含水塩基性炭酸マグネシウム、カオリナイト、ハロサイト、アロフェン、バイオフィライト、タルク、セリサイト、イライト、雲母、モンモリロナイト、バイライト、アメサイト、シャモサイト、焼成クレー、アスベスト、マイカ、ペントナイト、ケイ酸カルシウム、ゼオライト、軽石粉、スレート粉、ケイ藻土、ケイ砂、ケイ石粉、ジブサイト、ペーマイト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、金属粉、湿式および乾式シリカ、および、これらの有機的処理フィラーなどが挙げられる。これらは、単独または2種以上併用してもよく、好ましくは、炭酸カルシウムが挙げられる。また、このような充填剤は、例えば、プラスチゾル組成物100重量部に対して、10～1000重量部、好ましくは、10～500重量部の範囲で配合される。

【0106】顔料としては、例えば、二酸化チタン（チタンホワイト）、酸化亜鉛、カーボンブラック、酸化第二鉄、チタンイエロー、クロムグリーン、コバルトブルーなどの無機顔料、例えば、バーマントレッド、ピラゾロンレッド、ファーストイエロー、フタロシアニングリーン、ジオキサンジバイオレットなどの有機顔料が挙げられる。なお、例えば、塩基性染料、直接染料、酸性染料、含金属錯塩染料、油溶性染料などの染料を配合してもよい。

【0107】密着性付与剤としては、塩化ビニルゾルやアクリルゾルの密着性付与剤として通常使用されるものでよく、例えば、芳香族ジイソシアネートの重合物を長鎖アルキルフェノールでプロック化したタイプのもの、活性アミノ基含有ポリアミド、分子内にウレア結合とアミノ基を含有するプロック化イソシアネートの重合物、プロック化イソシアネートと活性水素を含有するポリアミド、およびシランカップリング剤などが挙げられる。

【0108】シランカップリング剤としては、塩化ビニルゾルやアクリルゾルのシランカップリング剤として通常使用されるものでよく、例えば、ビニルトリス（ β メ

トキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン類、例えば、 α -（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシランなどのメタクリロキシシラン類、例えば、 β -（3,4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどのエポキシシラン類、例えば、N- β （アミノエチル） α -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） α -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 α -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- α -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン類、例えば、 α -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメカプトシラン類などが挙げられる。

【0109】また、その他公知の添加剤として、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤、耐候安定剤などが挙げられる。

【0110】酸化防止剤としては、例えば、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン（BHT）、ベニタエリスリチル-テトラキス（3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネット、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネット、トリス（トリデシル）ホスファイト、テトラフェニルジプロビレングリコールジホスファイト、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。

【0111】紫外線吸収剤としては、例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

【0112】加水分解防止剤としては、例えば、2,6,2',6'-テトライソプロピルジフェニルカルボジイミド、オキサゾリン系化合物などが挙げられる。

【0113】耐候安定剤としては、例えば、ビス-(2,2,6,6,-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス-(1,2,2,6,6,-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケートなどが挙げられる。

【0114】さらに、本発明のプラスチゾル組成物には、要求される物性などに応じて、ガラス繊維などの繊維強化材を配合して強度を向上させたり、または、振動剤、パラフィンワックスなど、その物性が低下しない範囲で適宜配合してもよい。

【0115】このようにして得られる本発明のプラスチゾル組成物は、廃棄などに伴う有害な塩化水素ガスやダイオキシン類の発生が抑制され、塩化ビニルゾルに代わるものとして、常温における作業に適した流動性、長期保存中の経時的な粘度上昇およびゲル化を起こさない優れた貯蔵安定性、90°C程度の低温加熱時の形状保持

性、120°C程度以上の加熱処理後の被膜物性、加熱処理後に常温に冷却した時に可塑剤が滲出しない、可塑剤に対する良好な相溶性を兼備するものであり、例えば、床材、壁装材、雑貨、玩具、鋼板、合わせガラス、発泡体、塗料、インキ、接着剤、粘着剤、シーリング材などの各種の材料として使用することができ、とりわけ、自動車保護塗膜および自動車用ボディーシーラーに好適に使用することができる。

*

ウレタン樹脂原料

| | |
|---|------|
| 2, 4-トリレンジイソシアネート | TDI |
| ポリテトラメチレンエーテルグリコール | PTMG |
| 2-ヒドロキシエチルアクリレート | HEA |
| 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | HEMA |
| 重合体粒子单量体 | |
| n-ブチルアクリレート | BA |
| メチルメタクリレート | MMA |
| エチルアクリレート | EA |
| ブチルメタクリレート | BMA |
| ステレン | St |
| 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | HEMA |
| メタクリル酸 | MAA |
| アクリロニトリル | AN |
| 界面活性剤 | |
| ソジウムジオクチルスルホサクシネット (商品名: ネオコールP、第一工業製薬(株)製) | NP |
| 可塑剤 | |
| ジイソノニルフタレート | DINP |
| 重合開始剤 | |
| 1, 1-ビス(t-ブチルバーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン (商品名: バーエキサ3M、日本油脂(株)製) | 3M |
| t-ブチルバーオキシベンゾエート (商品名: バーブチルZ、日本油脂(株)製) | Z |
| その他 | |
| 脱イオン水 | DIW |
| 炭酸水素ナトリウム | SBC |
| 過硫酸ナトリウム | SPS |

ウレタン樹脂の製造

製造例1

攪拌機、コンデンサー、窒素ガス導入管および温度計を備えた4つ口ガラスフラスコに、TDI 130.65 g、PTMG (数平均分子量3000、2官能) 150.0 g、DINP 1690.15 gを加えた。窒素雰囲気下60°Cにてジブチルスズジラウレート0.042 gを添加し、発熱が収まったところで75°Cまで昇温し、1時間反応を行なった。イソシアネート基含有量が0.63%になったところで反応温度を60°C以下に冷却して窒素ガスの導入を停止した。

【0118】次に、ガラスフラスコ内に空気を導入して空気雰囲気に置換した後、メチル-t-ブチルハイドロ

*【0116】

【実施例】以下、本発明について製造例、実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、製造例、実施例、比較例中の「部」は、特に明記がない限り重量基準である。また、製造例、実施例、比較例中に使用する略語は下記の通りである。

【0117】

| | |
|---|----|
| キノン0.25 gを添加し、混合溶解の後、HEA 5.16 gを加えて、反応温度を70°C~75°Cに維持し、赤外線吸収スペクトルにおいてイソシアネート基の吸収ピーク(2250 cm^{-1})が完全に消失したところで反応終了とし、ウレタン樹脂3380.25 gを得た。 | 40 |
| 【0119】製造例2 | |
| 攪拌機、コンデンサー、窒素ガス導入管および温度計を備えた4つ口ガラスフラスコに、TDI 117.59 g、PTMG (数平均分子量2000、2官能) 100.0 g、DINP 1159.2 gを加えた。窒素雰囲気下60°Cにてジブチルスズジラウレート0.029 gを添加し、発熱が収まったところで75°Cまで昇温し、1 | 50 |

時間反応を行なった。イソシアネート基含有量が0.64%になったところで反応温度を60°C以下に冷却して窒素ガスの導入を停止した。

【0120】次に、ガラスフラスコ内に空気を導入して空気雰囲気に置換した後、メチル-*t*-ブチルハイドロキノン0.17gを添加し、混合溶解の後、HEA 41.41gを加えて、反応温度を70°C~75°Cに維持し、赤外線吸収スペクトルにおいてイソシアネート基の吸収ピーク(2250cm⁻¹)が完全に消失したところで反応終了とし、ウレタン樹脂2318.4gを得た。

【0121】製造例3

攪拌機、コンデンサー、窒素ガス導入管および温度計を備えた4つ口ガラスフラスコに、TDI 130.65g、PTMG(数平均分子量3000、2官能)150.0g、DINP 1697.34gを加えた。窒素雰囲気下60°Cにてジブチルスズジラウレート0.042gを添加し、発熱が収まつたところで75°Cまで昇温し、1時間反応を行なった。イソシアネート基含有量が0.63%になったところで反応温度を60°C以下に冷却して窒素ガスの導入を停止した。

【0122】次に、ガラスフラスコ内に空気を導入して空気雰囲気に置換した後、メチル-*t*-ブチルハイドロキノン0.25gを添加し、混合溶解の後、HEMA 66.35gを加えて、反応温度を70°C~75°Cに維持し、赤外線吸収スペクトルにおいてイソシアネート基の吸収ピーク(2250cm⁻¹)が完全に消失したところで反応終了とし、ウレタン樹脂3394.63gを得た。

【0123】重合体粒子の製造

製造例4(重合体粒子Aの製造)

2リットル還流冷却器付重合容器内にDIW 400g、1%NP水溶液4.0g、1%SBC水溶液16.0gを仕込み、窒素気流下で、攪拌しながら70°Cに昇温した。昇温後、MMA 4gを添加し、10分間攪拌後、2%SPS水溶液10.0gを添加し、さらに1時間攪拌を行なうことによりシードラテックスを得た。引き続き80°Cに昇温後、2%SPS水溶液60gを添加し、10分間攪拌を行なった。St 517.4g、MMA 254.7g、MAA 23.9g、1%NP水溶液568g、1%SBC水溶液99.2gからなる单量体乳化液を240分かけて連続フィードを行なった。

【0124】フィード終了後、DIW 48gによりフィードラインの洗浄を行ない、さらに85°Cにて60分間攪拌を行なうことにより熟成反応を行なった。熟成反応終了後、30°Cまで冷却し、300メッシュのステンレス金網にて濾過し、重量平均粒子径0.3μmである重合体粒子Aのラテックスを得た。このラテックスを2.5%NaOH水溶液によりpH7まで中和した後、L-8型スプレードライヤ(大川原化工機(株)製)により噴霧乾燥を行なうことにより重合体粒子Aを得た。

【0125】なお、本製造例および以下の製造例の重量平均粒子径の測定は、動的光散乱測定装置(LPA-3000/LPA-3100、大塚電子(株)製)を使用して、動的光散乱法により行なった。

【0126】製造例5(重合体粒子Bの製造)

单量体乳化液をSt 477.6g、MMA 254.7g、HEMA 39.8g、MAA 23.9g、1%NP水溶液568g、1%SBC水溶液99.2gからなる組成に変更した以外は製造例4と同様の操作を行ない、重合体粒子Bを得た。この重合体粒子Bの重量平均粒子径は0.3μmであった。

【0127】製造例6(重合体粒子Cの製造)

3リットル還流冷却器付重合容器内にDIW 840g、1%NP水溶液11.2g、1%SBC水溶液28gを仕込み、窒素気流下で、攪拌しながら70°Cに昇温した。昇温後、EA 28gを添加し、10分間攪拌後、2%SPS水溶液56gを添加し、さらに10分間攪拌を行なうことによりシードラテックスを得た。引き続き70°Cにおいて、MMA 50.4g、BMA 126g、BA 75.6g、1%NP水溶液112.0g、1%SBC水溶液28gからなる第1層を形成する单量体乳化液を120分かけて連続フィードを行なった。フィード終了後、DIW 48gによりフィードラインの洗浄を行ない、さらに70°Cにて90分間攪拌を行なうことにより熟成反応を行なった。次に、70°Cに保ったまま、2%SPS水溶液42g添加した後、MMA 378g、MAA 42g、1%NP水溶液294g、1%SBC水溶液42gからなる最外層を形成する单量体乳化液を240分かけて連続フィードを行なった。フィード終了後、DIW 48gによりフィードラインの洗浄を行なった。その後、80°Cに昇温し、さらに60分間攪拌を行なうことにより熟成反応を行なった。熟成反応終了後、30°Cまで冷却し、300メッシュのステンレス金網にて濾過し、重量平均粒子径0.3μmである重合体粒子Cのラテックスを得た。以降、製造例4と同様の操作を行ない、重合体粒子Cを得た。

【0128】製造例7(重合体粒子Dの製造)

3リットル還流冷却器付重合容器内にDIW 149g、1%NP水溶液2.1g、1%SBC水溶液10.3gを仕込み、窒素気流下で、攪拌しながら70°Cに昇温した。昇温後、MMA 2.6gを添加し、10分間攪拌後、2%SPS水溶液19.3gを添加し、10分間攪拌を行なうことによりシードラテックスを得た。引き続き、80°Cに昇温後、2%SPS水溶液39gを添加し、10分間攪拌を行なった。その後、St 537g、1%NP水溶液383g、1%SBC水溶液67g、DIW 540gからなる第1層を形成する单量体乳化液を360分かけて連続フィードを行なった。フィード終了後、DIW 38gによりフィードラインの洗浄を行ない、さらに80°Cにて60分間攪拌を行なうこ

とにより熟成反応を行なった。次に、80°Cに保ったまま、2%SPS水溶液18g添加した後、St 25 g、AN 36 g、MMA 36 g、MAA 36 g、1%NP水溶液108g、1%SBC水溶液18g、DIW 396gからなる最外層を形成する単量体乳化液を360分かけて連続フィードを行なった。フィード終了後、DIW 72gによりフィードラインの洗浄を行なった。その後、85°Cに昇温し、さらに60分間攪拌を行なうことにより熟成反応を行なった。熟成反応終了後、30°Cまで冷却し、300メッシュのステンレス金網にて濾過し、重量平均粒子径0.7μmである重合体粒子Dのラテックスを得た。以降、製造例4と同様の操作を行ない、重合体粒子Dを得た。

【0129】製造例8（重合体粒子Eの製造）

2リットル還流冷却器付重合容器内にDIW 400 g、1%NP水溶液4.0g、1%SBC水溶液16gを仕込み、窒素気流下で、攪拌しながら70°Cに昇温した。昇温後、MMA 4gを添加し、10分間攪拌後、2%SPS水溶液10gを添加し、さらに10分間攪拌を行なうことによりシードラテックスを得た。引き続き、80°Cに昇温後、2%SPS水溶液36gを添加し、10分間攪拌を行なった。その後、St 380.8g、HEMA 95.2g、1%NP水溶液340.8g、1%SBC水溶液59gからなる第1層を形成する単量体乳化液を240分かけて連続フィードを行なった。フィード終了後、DIW 48gによりフィードラインの洗浄を行ない、さらに80°Cにて60分間攪拌を行なうことにより熟成反応を行なった。次に、80°Cに保ったまま、2%SPS水溶液を24g添加した後、St 224g、AN 32g、MMA 32g、MAA 32g、1%NP水溶液112g、1%SBC水溶液32gからなる最外層を形成する単量体乳化液を180分かけて連続フィードを行なった。フィード終了後、DIW 48gによりフィードラインの洗浄を行なった。その後、85°Cに昇温し、さらに60分間攪拌を行なうことにより熟成反応を行なった。熟成反応終了後、30°Cまで冷却し、300メッシュのステンレス金網にて濾過し、重量平均粒子径0.3μmである重合体粒子Eのラテックスを得た。以降、製造例4と同様の操作を行ない、重合体粒子Eを得た。

【0130】製造例9（重合体粒子Fの製造）

2リットル還流冷却器付重合容器内にDIW 400 g、1%NP水溶液4.0g、1%SBC水溶液16gを仕込み、窒素気流下で、攪拌しながら70°Cに昇温した。昇温後、MMA 32gを添加し、10分間攪拌後、2%SPS水溶液10gを添加し、さらに10分間攪拌を行なうことによりシードラテックスを得た。引き続き、80°Cに昇温後、2%SPS水溶液36gを添加し、10分間攪拌を行なった。その後、St 380.8g、HEMA 95.2g、1%NP水溶液340.

8g、1%SBC水溶液59.5gからなる第1層を形成する単量体乳化液を240分かけて連続フィードを行なった。フィード終了後、DIW 48gによりフィードラインの洗浄を行ない、さらに70°Cにて60分間攪拌を行なうことにより熟成反応を行なった。次に、80°Cに保ったまま、2%SPS水溶液を24g添加した後、St 128g、AN 16g、MMA 16g、1%NP水溶液56g、1%SBC水溶液16g、DIW 80gからなる第2層を形成する単量体乳化液の連続フィードを開始した。第2層の単量体乳化液の1/3量が反応系中に添加された時点で、単量体乳化液のフィードを続けた状態で、さらにSt 96g、AN 16g、MMA 16g、MAA 32g、1%NP水溶液56g、1%SBC水溶液16g、DIW 80gからなる第3層を形成する単量体乳化液を、第2層を形成する単量体乳化液のフィードと同一速度にて第2層を形成する単量体乳化液中にフィードした。フィード終了後、DIW 48gによりフィードラインの洗浄を行なった。その後、85°Cに昇温し、さらに60分間攪拌を行なうことにより熟成反応を行なった。熟成反応終了後、30°Cまで冷却し、300メッシュのステンレス金網にて濾過し、重量平均粒子径0.3μmである重合体粒子Fのラテックスを得た。以降、製造例4と同様の操作を行ない、重合体粒子Fを得た。なお、この重合体粒子Fは、第2層から第3層にかけて単量体混合物の共重合比率が連続的に変化するグラディエント構造を有している。

【0131】実施例1

製造例1で得られたウレタン樹脂60部をDINP 130.20部に溶解後、3MO.25部を添加した。次いで重合体粒子A 70部を混合後、真空脱泡を行なうことによりプラスチゾル組成物を得た。このプラスチゾルを3mm厚の金型中に注ぎ込み、150°C、30分加熱処理することによりシートを得た。

【0132】得られたプラスチゾル組成物およびシートの各物性を次のように評価した。その結果を表1に示す。

1) プラスチゾル組成物の物性評価

初期粘度：25°Cに調湿後、B型粘度計を使用して3r/pmにて測定した。

【0133】貯蔵安定性：プラスチゾル組成物を、40°C、10日保持した後の状態を観察した。

【0134】

○ 流動性あり

× 流動性なし、ゲル化

形状保持性：プラスチゾル組成物を、90°C、10分加熱処理した後の状態を観察した。

【0135】

○ 流動性なし

× 流動性あり

2) シートの物性評価

引っ張り特性：伸び、強度をJ I S K 6 3 0 1に準拠して測定した。

【0136】ブリード性：150℃、30分加熱処理の直後から、シートの表面状態を観察した。

【0137】

- 全くブリードが見られない
- △ 室温1週間放置後、ブリードが見られる
- × 冷却直後にブリードが起こる

実施例2～10

表1に示す組成および配合割合に従い、その他は実施例1と同様の操作によりプラスチゾル組成物およびシートを得て、評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0138】実施例11～13

表1に示す組成および配合割合に従い、その他は実施例1と同様の操作によりウレタン樹脂、可塑剤、重合開始剤、重合体粒子を配合した後、さらに充填剤として炭酸

カルシウム（商品名：R重炭、丸尾カルシウム（株）製重質炭）150部を混合することによりプラスチゾル組成物を得た。以下、実施例1と同様の操作によりシートを得て、評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0139】比較例1

製造例1のウレタン樹脂200部、DINP 50部、および3M 0.25部を混合、溶解、脱泡することによりプラスチゾル組成物を得て、その後、実施例1と同様の操作によりシートを得、評価を行なった。その結果を表2に示す。

【0140】比較例2～5

表2に示す組成および配合割合に従い、ウレタン樹脂および重合開始剤を使用しない以外は実施例1と同様の操作によりプラスチゾル組成物およびシートを得て、評価を行なった。その結果を表2に示す。

【0141】

【表1】

| | | 実施例1 | | 実施例2 | | 実施例3 | | 実施例4 | | 実施例5 | | 実施例6 | | 実施例7 | | 実施例8 | | 実施例9 | | 実施例10 | | 実施例11 | | 実施例12 | |
|--------------------------|------|------|-------|-------|-------|------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| 重合体粒子 | | A | B | C | D | E | E | E | E | E | E | E | E | F | F | A | E | E | E | F | A | E | E | E | |
| 第1層割合(重量%) | | 100 | 100 | 40 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 100 | 60 | 60 | 60 | 60 | 100 | 60 | 60 | 60 | |
| MMA | 32 | 32 | 20 | 100 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 32 | 80 | 80 | 80 | 80 | 32 | 80 | 80 | 80 | |
| St | 65 | 60 | 50 | 30 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 3 | 20 | 20 | 20 | 20 | 3 | 20 | 20 | 20 | |
| BMA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| HEMA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MAA | 3 | 3 | 5 | 3 | 60 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | |
| 第2層割合(重量%) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MMA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| St | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AN | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MAA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 第3層割合(重量%) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MMA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| St | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AN | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MAA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 重量平均粒子径(μm) | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.7 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | |
| プラスチル組成 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 重合体粒子割合 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ウレタン樹脂 | 70 | 70 | 50 | 70 | 70 | 80 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | |
| ウレタン樹脂固形剤合 | 30 | 30 | 50 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | |
| 重合開始剤 | 3M | 3M | 3M | 3M | 2 | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | 3M | |
| 可塑剤 | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP | |
| 可塑剤割合 | 150 | 150 | 160 | 160 | 150 | 160 | 150 | 160 | 150 | 160 | 150 | 160 | 150 | 160 | 150 | 160 | 150 | 160 | 150 | 160 | 150 | 160 | 150 | 160 | |
| 炭酸ガルニッシュ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 初期粘度(mPa·s) | 9840 | 9040 | 10340 | 10280 | 12680 | 9880 | 122240 | 13680 | 11980 | 128500 | 11980 | 128500 | 109800 | 120000 | 109800 | 120000 | 109800 | 120000 | 109800 | 120000 | 109800 | 120000 | 109800 | 120000 | |
| 貯藏安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 形状保持性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 引張り特性 | 565 | 490 | 480 | 700 | 590 | 580 | 625 | 550 | 515 | 600 | 490 | 600 | 490 | 480 | 480 | 480 | 480 | 480 | 480 | 480 | 480 | 480 | 480 | 480 | |
| 伸び(%) | 16.1 | 20 | 10.3 | 19 | 32.3 | 29.8 | 36.1 | 26.7 | 28 | 34.3 | 13 | 19 | 13 | 19 | 13 | 19 | 13 | 19 | 13 | 19 | 13 | 19 | 13 | 19 | |
| 強度(MPa/cm ²) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| ブリード性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |

| | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|--------------------------|----------|---------|---------|---------|-------|
| 重合体粒子 第1層割合(重量%) | A 100 | C 40 | E 60 | E 60 | |
| MMA | 32 | 20 | | | |
| St | 65 | | 80 | 80 | |
| BMA | | 50 | | | |
| BA | | 30 | | 20 | 20 |
| HEMA | | | | | |
| MAA | 3 | | | | |
| 第2層割合(重量%) | | 60 | 40 | 40 | |
| MMA | | 90 | 10 | 10 | |
| St | | | 70 | 70 | |
| AN | | | 10 | 10 | |
| MAA | | 10 | 10 | 10 | |
| 第3層割合(重量%) | | | | | |
| MMA | | | | | |
| St | | | | | |
| AN | | | | | |
| MAA | | | | | |
| 重量平均粒子径(μm) | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | |
| プラスチゾル組成 | | | | | |
| 重合体粒子割合 | - | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ウレタン樹脂 | 製造例1 | - | - | - | - |
| ウレタン樹脂固形割合 | 100 | - | - | - | - |
| 重合開始剤 | 3M | - | - | - | - |
| 可塑剤 | DINP | DINP | DINP | DINP | DINP |
| 可塑剤割合 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| 炭酸カルシウム | | | | | |
| 初期粘度(mPa·s) | 19880 | 6980 | 7400 | 7240 | 30200 |
| 貯蔵安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 形状保持性 | × | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 引っ張り特性 | | | | | |
| 伸び(%) | 300 | 700 | 300 | 450 | 190 |
| 強度(kgf/cm ²) | 8.2 | 9.8 | 3.6 | 12 | 8.1 |
| プリード性 | ○ | △ | △ | ○ | ○ |

【0143】

【発明の効果】本発明のプラスチゾル組成物は、廃棄などに伴う有害な塩化水素ガスやダイオキシン類の発生が抑制され、塩化ビニルゾルに代わるものとして、常温における作業に適した流動性、長期保存中の経時的な粘度上昇およびゲル化を起きない優れた貯蔵安定性、90°C*

*程度の低温加熱時の形状保持性、120°C程度以上の加熱処理後の被膜物性、加熱処理後に常温に冷却した時に可塑剤が滲出しない、可塑剤に対する良好な相溶性を兼備するものであり、自動車保護塗膜および自動車用ボディーサーラーに好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 L 33/04
51/06
75/14
C 0 9 D 175/04
C 0 9 K 3/10

識別記号

F I
C 0 8 L 33/04
51/06
75/14
C 0 9 D 175/04
C 0 9 K 3/10

データコード(参考)

4 J 0 3 8

D
Z

(72)発明者 佐々木 一郎

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85

号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー

一内

F ターム(参考) 4H017 AA04 AA31 AA39 AB04 AB05
AB13 AB17 AC16 AD05 AE05
4J002 BC01X BC03X BC08X BC09X
BF01X BF02X BG01X BG04X
BG05X BG06X BG07X BG10X
BK00X BL00X BL01X CD01Y
CD02Y CD05Y CD06Y CD08Y
CD13Y CD19X CE00X CF03Y
CF04Y CK02W CK02Y CK03W
CK04W EA048 EH078 EH087
EH147 EH157 EK026 EK036
EK046 EK086 EQ006 ES008
EW047 FD027 FD14Y FD146
FD148 GH00 GJ02 HA06
4J027 AG03 AG04 AG07 AG08 AG09
AG13 AG14 AG23 AG24 AG27
AG28 BA08 BA14 CA02 CA03
CA10 CA24 CB03 CB04 CC02
CD08
4J034 BA08 BA09 CA02 CA03 CA04
CA15 CA16 CB01 CC03 CC08
CE03 DA01 DA02 DA03 DA05
DA08 DB04 DB05 DB07 DB08
DC02 DF01 DF02 DF16 DF20
DF21 DF22 DG03 DG04 DG08
DK05 DK06 DK08 FA02 FB01
FB04 FC01 FD01 HA01 HA02
HA04 HA07 HA08 HC03 HC12
HC22 HD01 LA22 LA33 MA12
MA22 MA24 QC05 QC06 QC08
RA07 RA08 SA02
4J036 AA01 AC08 AD08 AF06 AG03
AH04 AJ08 FA10 FB10 JA01
KA03 KA07
4J038 CA022 CC012 CC072 CF012
CF022 CG022 CG032 CG062
CG072 CG142 CG162 CH032
CH042 CH072 CH122 CH132
CM012 JA35 JA58 JA59
JA60 JA61 JA66 JA69 JB05
JB16 JB32 JC24 KA03 KA10
KA16 MA01 MA02 MA03 MA16
NA11 NA14 NA23 NA26 NA27
PB07 PC02